

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4928495号
(P4928495)

(45) 発行日 平成24年5月9日(2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 395/00	(2006.01) C07C 395/00 C S P
C08F 4/00	(2006.01) C08F 4/00
C08F 297/00	(2006.01) C08F 297/00
C08F 12/08	(2006.01) C08F 12/08
C08F 20/18	(2006.01) C08F 20/18

請求項の数 7 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-121333 (P2008-121333)	(73) 特許権者 000206901 大塚化学株式会社 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27 号
(22) 出願日	平成20年5月7日(2008.5.7)	(74) 代理人 100081536 弁理士 田村 嶽
(62) 分割の表示	特願2004-527297 (P2004-527297) の分割	(72) 発明者 山子 茂 京都府京都市左京区一乗寺下り松町15- 601
原出願日	平成14年8月6日(2002.8.6)	(72) 発明者 吉田 潤一 大阪府枚方市東香里元町6-18
(65) 公開番号	特開2008-247919 (P2008-247919A)	
(43) 公開日	平成20年10月16日(2008.10.16)	
審査請求日	平成20年5月7日(2008.5.7)	審査官 上村 直子

最終頁に続く

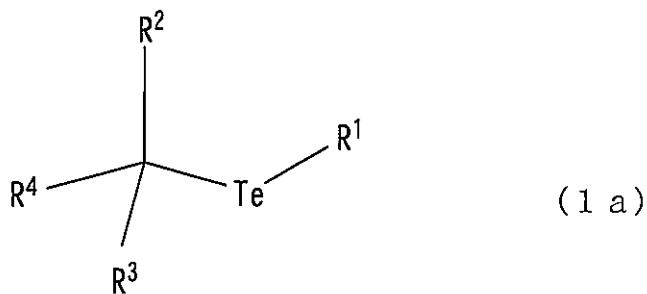
(54) 【発明の名称】有機テルル化合物、その製造方法、リビングラジカル重合開始剤、それを用いるポリマーの製造法及びポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1a)で表される有機テルル化合物。

【化 1】



10

〔式中、R¹は、C₁～C₈のアルキル基を示す。R²及びR³は、水素原子又はC₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴は、シアノ基を示す。〕

【請求項 2】

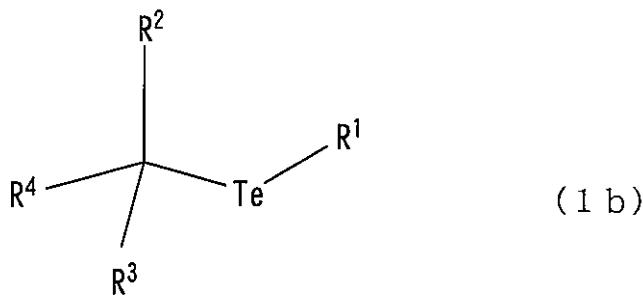
R²は水素原子、R³はC₁～C₈のアルキル基である請求項1に記載の有機テルル化合物。

【請求項 3】

20

式(1b)で表される有機テルル化合物。

【化2】



10

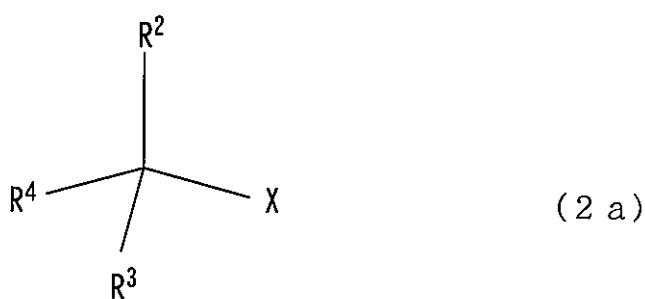
[式中、R¹は、C₁～C₈のアルキル基を示す。R²及びR³は、C₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴は-COOOR⁷(R⁷=H、C₁～C₈のアルキル基、アリール基)を示す。]

【請求項4】

式(2a)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させることを特徴とする式(1a)で表される有機テルル化合物の製造方法。

【化3】

20



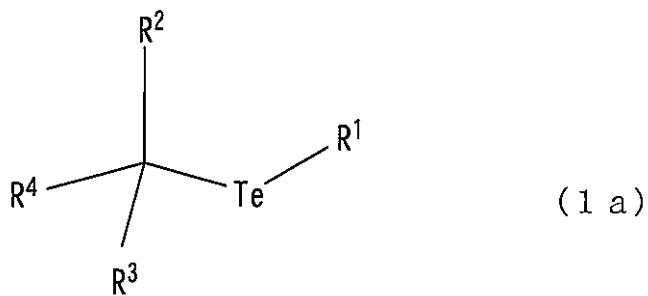
[式中、R²及びR³は、水素原子又はC₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴はシアノ基を示す。Xは、ハロゲン原子を示す。]

30

M(R¹)_m (3)

[式中、R¹は、C₁～C₈のアルキル基を示す。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。Mがアルカリ金属の時、mは1、Mがアルカリ土類金属の時、mは2、Mが銅原子の時、mは1または2を示す。]

【化4】



40

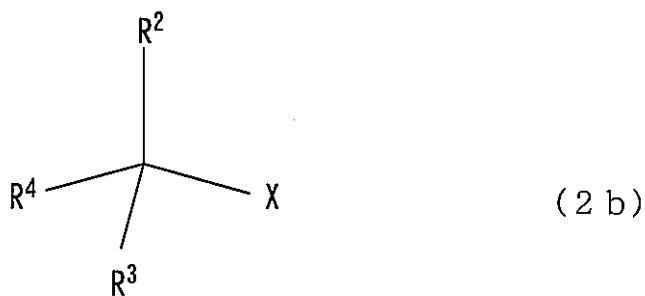
[式中、R¹～R⁴は上記と同じ。]

【請求項5】

式(2b)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させることを特徴とする式(1b)で表される有機テルル化合物の製造方法。

50

【化5】

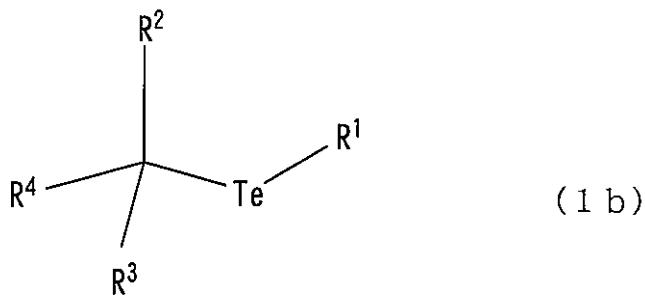


10

[式中、R²及びR³は、C₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴は-COO R⁷(R⁷=H、C₁～C₈のアルキル基、アリール基)を示す。Xは、ハロゲン原子を示す。]
M(R¹)_m (3)

[式中、R¹は、C₁～C₈のアルキル基を示す。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。Mがアルカリ金属の時、mは1、Mがアルカリ土類金属の時、mは2、Mが銅原子の時、mは1または2を示す。]

【化6】



20

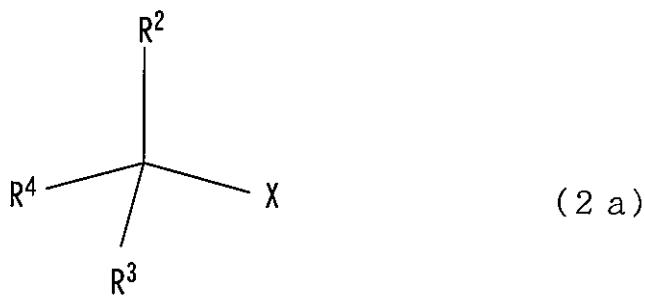
[式中、R¹～R⁴は上記と同じ。]

【請求項6】

30

式(2 a)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させて得られる式(1 a)で表される有機テルル化合物。

【化7】



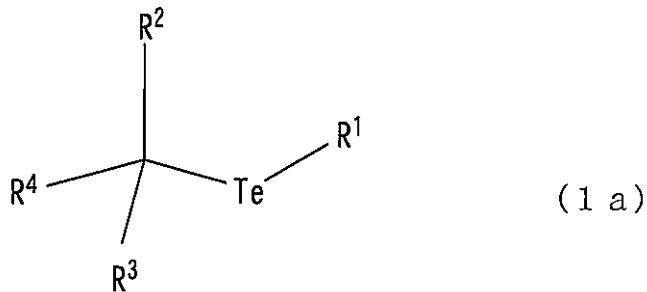
40

[式中、R²及びR³は、水素原子又はC₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴はシアノ基を示す。Xは、ハロゲン原子を示す。]

M(R¹)_m (3)

[式中、R¹は、C₁～C₈のアルキル基を示す。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。Mがアルカリ金属の時、mは1、Mがアルカリ土類金属の時、mは2、Mが銅原子の時、mは1または2を示す。]

【化 8】



(1 a)

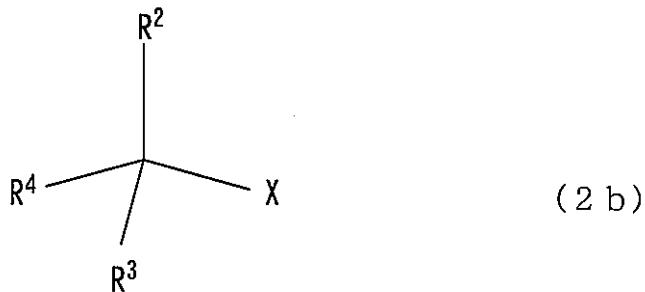
10

〔式中、R¹～R⁴は上記と同じ。〕

【請求項 7】

式(2 b)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させて得られる式(1 b)で表される有機テルル化合物。

【化 9】



(2 b)

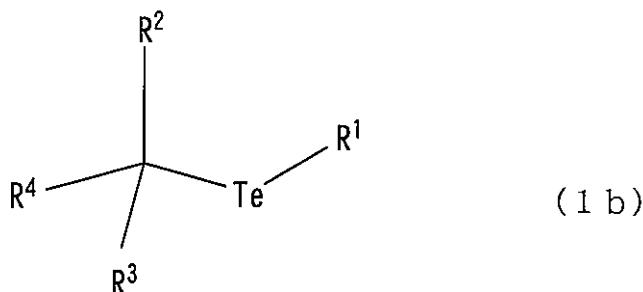
20

〔式中、R²及びR³は、C₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴は-COO R⁷(R⁷=H、C₁～C₈のアルキル基、アリール基)を示す。Xは、ハロゲン原子を示す。〕

M(R¹)m (3)

〔式中、R¹は、C₁～C₈のアルキル基を示す。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。Mがアルカリ金属の時、mは1、Mがアルカリ土類金属の時、mは2、Mが銅原子の時、mは1または2を示す。〕

【化 10】



(1 b)

40

〔式中、R¹～R⁴は上記と同じ。〕

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機テルル化合物及びその製造方法に関する。更に詳しくは、テルル系リビングラジカル重合開始剤、それを用いるマクロリビングラジカル重合開始剤、リビングラジカルポリマーならびにブロックポリマーの製造方法、及びこれらマクロリビングラジカ

50

ル重合開始剤ならびにポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

リビングラジカル重合は、ラジカル重合の簡便性と汎用性を保ちつつ分子構造の精密制御を可能にする重合法で、新しい高分子材料の合成に大きな威力を発揮している。リビングラジカル重合の代表的な例として、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニロキシ)を開始剤として用いたリビングラジカル重合が、ジョージズらにより報告されている(特許文献1参照)。

この方法は分子量と分子量分布の制御を可能にしているが、130という高い重合温度が必要であり、熱的に不安定な官能基を有するモノマーには適用し難い。また、高分子末端の官能基の修飾制御には不適当である。
10

【特許文献1】特開平6-199916号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の課題は、温和な条件下で、精密な分子量及び分子量分布($P_D = M_w / M_n$)の制御を可能とする、リビングラジカル重合開始剤として有用な有機テルル化合物、その製造方法、それを用いるポリマーの製造法及びポリマーを提供することにある。

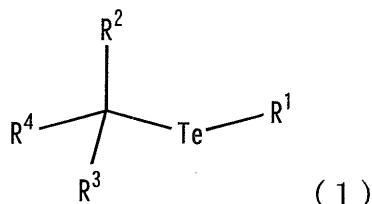
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は式(1)で表される有機テルル化合物に係る。
20

【0005】

【化1】



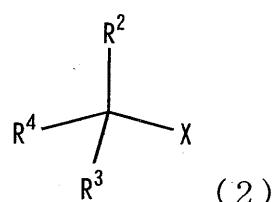
[式中、R¹は、C₁~C₈のアルキル基を示す。R²及びR³は、水素原子又はC₁~C₈のアルキル基を示す。R⁴は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]
30

【0006】

本発明は式(2)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させることを特徴とする式(1)で表される有機テルル化合物の製造法に係る。

【0007】

【化2】



[式中、R²、R³及びR⁴は、上記と同じ。Xは、ハロゲン原子を示す。]
40

M(R¹)_m (3)

[式中、R¹は、上記と同じ。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。Mがアルカリ金属の時、mは1、Mがアルカリ土類金属の時、mは2、Mが銅原子の時、mは1または2を示す。]

【0008】

10

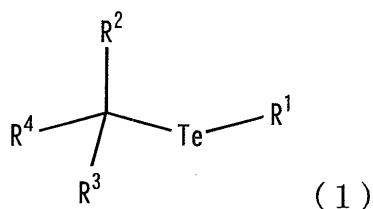
20

30

40

50

【化3】



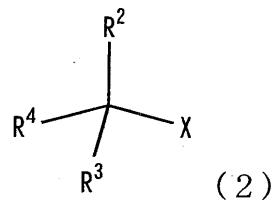
[式中、R¹ ~ R⁴は上記と同じ。]

【0009】

本発明は式(2)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させて得られる式(1)で表される有機テルル化合物に係る。

【0010】

【化4】



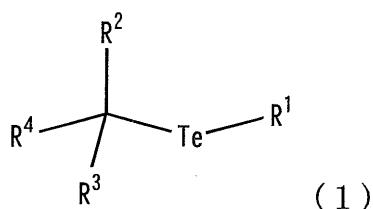
[式中、R²、R³及びR⁴は、上記と同じ。Xは、ハロゲン原子を示す。]

M(R¹)m (3)

[式中、R¹は、上記と同じ。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。Mがアルカリ金属の時、mは1、Mがアルカリ土類金属の時、mは2、Mが銅原子の時、mは1または2を示す。]

【0011】

【化5】



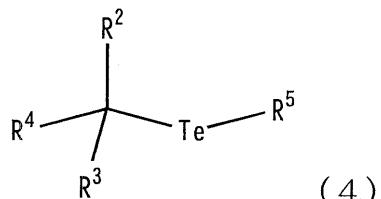
[式中、R¹ ~ R⁴は上記と同じ。]

【0012】

本発明は式(4)で表されるリビングラジカル重合開始剤に係る。

【0013】

【化6】



[式中、R⁵は、C₁ ~ C₈のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。R²及びR³は、水素原子又はC₁ ~ C₈のアルキル基を示す。R⁴は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]

10

20

30

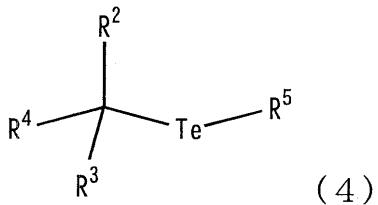
40

50

本発明はビニルモノマーを、式(4)の化合物をリビングラジカル重合開始剤として用いて重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造法に係る。

【0014】

【化7】



10

[式中、R⁵は、C₁～C₈のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。R²及びR³は、水素原子又はC₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]

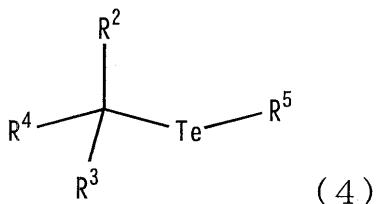
【0015】

本発明はビニルモノマーを、式(4)のリビングラジカル重合開始剤を用いてリビングラジカル重合して得られるリビングラジカルポリマーに係る。

【0016】

【化8】

20



[式中、R⁵は、C₁～C₈のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。R²及びR³は、水素原子又はC₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]

30

【0017】

本発明は上記のリビングラジカルポリマーからなるマクロリビングラジカル重合開始剤に係る。

本発明は上記のマクロリビングラジカル重合開始剤をリビングラジカル重合開始剤として用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするブロック共重合体の製造法に係る。

本発明は上記のマクロリビングラジカル重合開始剤をリビングラジカル重合開始剤として用いて、ビニルモノマーを重合して得られるブロック共重合体に係る。

【発明の効果】

40

【0018】

本発明によれば、有機テルル化合物及びその製造法を提供し、有機テルル化合物はリビングラジカル重合開始剤として有用で、温和な条件下で、精密な分子量及び分子量分布制御を可能とする。また、重合により得られるリビングラジカルポリマーは、末端基を他の官能基へ変換することが容易であり、これらにより、本発明で得られるリビングラジカルポリマーは、マクロリビングラジカル重合開始剤(マクロイニシエーター)として用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

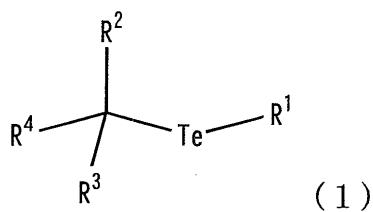
【0019】

本発明の有機テルル化合物は、式(1)で表される。

50

【 0 0 2 0 】

【化 9】



[式中、R¹は、C₁～C₈のアルキル基を示す。R²及びR³は、水素原子又はC₁～C₈のアルキル基を示す。R⁴は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]

【 0 0 2 1 】

R^{-1} で示される基は、具体的には次の通りである。

$C_1 \sim C_8$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシリ基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基等の炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を挙げることができる。好ましいアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、より好ましくはメチル基又はエチル基が良い。

R^2 及び R^3 で示される各基は、具体的には次の通りである。

$C_1 \sim C_8$ のアルキル基としては、上記 R^1 で示したアルキル基と同様のものを挙げることができる。

[0 0 2 2]

R^4 で示される各基は、具体的には次の通りである。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等、置換アリール基としては置換基を有しているフェニル基、置換基を有しているナフチル基等、芳香族ヘテロ環基としてはピリジル基、フリル基、チエニル基等を挙げることができる。上記置換基を有しているアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、-COR⁶で示されるカルボニル含有基 (R⁶=C₁~C₈のアルキル基、アリール基、C₁~C₈のアルコキシ基、アリーロキシ基)、スルホニル基、トリフルオロメチル基等を挙げができる。好みしいアリール基としては、フェニル基、トリフルオロメチル置換フェニル基が良い。また、これら置換基は、1個又は2個置換しているのが良く、パラ位若しくはオルト位が好みしい。

オキシカルボニル基としては、-COOR⁷ (R⁷=H、C₁~C₈のアルキル基、アリール基)で示される基が好ましく、例えばカルボキシリ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-ペントキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等を挙げることができる。好ましいオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

[0 0 2 3]

式(1)で示される有機テルル化合物は、具体的には次の通りである。

有機テルル化合物としては、(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-クロロ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-メトキシ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-アミノ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-シアノ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-メチルカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン。

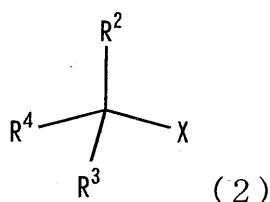
ル) ベンゼン、1 - フェノキシカルボニル - 4 - (メチルテラニル - メチル) ベンゼン、1 - スルホニル - 4 - (メチルテラニル - メチル) ベンゼン、1 - トリフルオロメチル - 4 - (メチルテラニル - メチル) ベンゼン、1 - クロロ - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、1 - ヒドロキシ - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、1 - メトキシ - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、1 - アミノ - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、1 - シアノ - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、1 - メチルカルボニル - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、1 - フェニルカルボニル - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、1 - メトキシカルボニル - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、1 - フェノキシカルボニル - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、1 - スルホニル - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、1 - トリフルオロメチル - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、1 - クロロ - 4 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、1 - ヒドロキシ - 4 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、1 - メトキシ - 4 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、1 - アミノ - 4 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、1 - シアノ - 4 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、1 - メチルカルボニル - 4 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、1 - フェニルカルボニル - 4 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、1 - メトキシカルボニル - 4 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、1 - フェノキシカルボニル - 4 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、1 - スルホニル - 4 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、1 - トリフルオロメチル - 4 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、2 - (メチルテラニル - メチル) ピリジン、2 - (1 - メチルテラニル - エチル) ピリジン、2 - (2 - メチルテラニル - プロピル) ピリジン、2 - メチルテラニル - エタン酸メチル、2 - メチルテラニル - プロピオン酸メチル、2 - メチルテラニル - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - メチルテラニル - プロピオン酸エチル、2 - メチルテラニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - メチルテラニル - プロピオニトリル、2 - メチルテラニルプロピオニトリル、2 - メチル - 2 - メチルテラニルプロピオニトリル等を挙げることができる。好ましくは、(メチルテラニル - メチル) ベンゼン、(1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン、(2 - メチルテラニル - プロピル) ベンゼン、2 - メチルテラニル - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - メチルテラニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - メチルテラニルプロピオニトリル、2 - メチル - 2 - メチルテラニルプロピオニトリルが良い。

式(1)で示される有機テルル化合物は、式(2)の化合物、式(3)の化合物および金属テルルを反応させることにより製造することができる。

【0024】

上記、式(2)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。

【化10】



[式中、R²、R³ 及び R⁴ は、上記と同じ。X は、ハロゲン原子を示す。]

【0025】

R²、R³ 及び R⁴ で示される各基は、上記に示した通りである。

X で示される基としては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素等のハロゲン原子を挙げることができる。好ましくは、塩素、臭素が良い。

【0026】

具体的な化合物としては、ベンジルクロライド、ベンジルプロマイド、1 - クロロ - 1

10

20

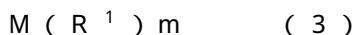
30

40

50

- フェニルエタン、1 - プロモ - 1 - フェニルエタン、2 - クロロ - 2 - フェニルプロパン、2 - プロモ - 2 - フェニルプロパン、p - クロロベンジルクロライド、p - ヒドロキシベンジルクロライド、p - メトキシベンジルクロライド、p - アミノベンジルクロライド、p - ニトロベンジルクロライド、p - シアノベンジルクロライド、p - メチルカルボニルベンジルクロライド、フェニルカルボニルベンジルクロライド、p - メトキシカルボニルベンジルクロライド、p - フェノキシカルボニルベンジルクロライド、p - スルホニルベンジルクロライド、p - トリフルオロメチルベンジルクロライド、1 - クロロ - 1 - (p - クロロフェニル) エタン、1 - プロモ - 1 - (p - クロロフェニル) エタン、1 - クロロ - 1 - (p - ヒドロキシフェニル) エタン、1 - プロモ - 1 - (p - ヒドロキシフェニル) エタン、1 - クロロ - 1 - (p - メトキシフェニル) エタン、1 - プロモ - 1 - (p - メトキシフェニル) エタン、1 - クロロ - 1 - (p - アミノフェニル) エタン、1 - プロモ - 1 - (p - アミノフェニル) エタン、1 - クロロ - 1 - (p - ニトロフェニル) エタン、1 - プロモ - 1 - (p - ニトロフェニル) エタン、1 - クロロ - 1 - (p - シアノフェニル) エタン、1 - プロモ - 1 - (p - シアノフェニル) エタン、1 - クロロ - 1 - (p - メチルカルボニルフェニル) エタン、1 - プロモ - 1 - (p - メチルカルボニルフェニル) エタン、1 - クロロ - 1 - (p - フェニルカルボニルフェニル) エタン、1 - プロモ - 1 - (p - フェニルカルボニルフェニル) エタン、1 - クロロ - 1 - (p - メトキシカルボニルフェニル) エタン、1 - プロモ - 1 - (p - フェノキシカルボニルフェニル) エタン、1 - クロロ - 1 - (p - スルホニルフェニル) エタン、1 - プロモ - 1 - (p - スルホニルフェニル) エタン、1 - クロロ - 1 - (p - トリフルオロメチルフェニル) エタン、1 - プロモ - 1 - (p - トリフルオロメチルフェニル) エタン、2 - クロロ - 2 - (p - クロロフェニル) プロパン、2 - プロモ - 2 - (p - クロロフェニル) プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - プロモ - 2 - (p - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - メトキシフェニル) プロパン、2 - プロモ - 2 - (p - メトキシフェニル) プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - アミノフェニル) プロパン、2 - プロモ - 2 - (p - アミノフェニル) プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - ニトロフェニル) プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - シアノフェニル) プロパン、2 - プロモ - 2 - (p - シアノフェニル) プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - メチルカルボニルフェニル) プロパン、2 - プロモ - 2 - (p - メチルカルボニルフェニル) プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - フェニルカルボニルフェニル) プロパン、2 - プロモ - 2 - (p - フェニルカルボニルフェニル) プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - メトキシカルボニルフェニル) プロパン、2 - プロモ - 2 - (p - メトキシカルボニルフェニル) プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - フェノキシカルボニルフェニル) プロパン、2 - プロモ - 2 - (p - フェノキシカルボニルフェニル) プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - スルホニルフェニル) プロパン、2 - プロモ - 2 - (p - スルホニルフェニル) プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - トリフルオロメチルフェニル) プロパン、2 - (クロロメチル) ピリジン、2 - (プロモメチル) ピリジン、2 - (1 - クロロエチル) ピリジン、2 - (1 - プロモエチル) ピリジン、2 - (2 - クロロプロピル) ピリジン、2 - (2 - プロモプロピル) ピリジン、2 - クロロエタン酸メチル、2 - プロモエタン酸メチル、2 - クロロプロピオン酸メチル、2 - プロモエタン酸メチル、2 - クロロ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - プロモ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - クロロエタン酸エチル、2 - プロモエタン酸エチル、2 - クロロプロピオン酸エチル、2 - プロモエタン酸エチル、2 - クロロ - 2 - エチルプロピオン酸エチル、2 - プロモ - 2 - エチルプロピオン酸エチル、2 - クロロアセトニトリル、2 - プロモアセトニトリル、2 - クロロプロピオニトリル、2 - プロモプロピオニトリル、2 - クロロ - 2 - メチルプロピオニトリル、2 - プロモ - 2 - メチルプロピオニトリル等を挙げることができる。

上記、式(3)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。



[式中、R¹は、上記と同じ。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。Mがアルカリ金属の時、mは1、Mがアルカリ土類金属の時、mは2、Mが銅原子の時、mは1または2を示す。]

R¹で示される基は、上記に示した通りである。

Mで示されるものとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、銅を挙げることができる。好ましくは、リチウムが良い。

具体的な化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム等を挙げることができる。 10

【0028】

上記製造方法としては、具体的には次の通りである。

金属テルルを溶媒に懸濁させる。使用できる溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラハイドロフラン(THF)等の極性溶媒やトルエン、キシレン等の芳香族溶媒、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、ジアルキルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。好ましくは、THFが良い。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、通常、金属テルル1gに対して5~10ml、好ましくは、7~8mlが良い。

上記懸濁溶液に、化合物(3)をゆっくりと滴下しその後攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分~24時間、好ましくは、10分~2時間が良い。 20 反応温度としては、-20~80、好ましくは、15~40、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

次に、この反応溶液に、化合物(2)を加え、攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分~24時間、好ましくは、10分~2時間が良い。反応温度としては、-20~80、好ましくは、15~40、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

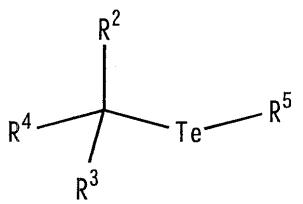
金属テルル、化合物(2)及び化合物(3)の使用割合としては、金属テルル1molに対して、化合物(2)を0.5~1.5mol、化合物(3)を0.5~1.5mol、好ましくは、化合物(2)を0.8~1.2mol、化合物(3)を0.8~1.2molとするのが良い。 30

反応終了後、溶媒を濃縮し、目的化合物を単離精製する。精製方法としては、化合物により適宜選択できるが、通常、減圧蒸留や再結晶精製等が好ましい。

本発明のリビングラジカル重合開始剤は、式(4)で表される化合物である。

【0029】

【化11】



(4)

[式中、R²~R⁴は前記に同じ、R⁵は、C₁~C₈のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。]

【0030】

R⁵で示されるアルキル基としては、R¹で示した基と同様のアルキル基を挙げることができる。

アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基としては、上記R⁴で示した基と同様のものを挙げることができる。

式(4)で示されるリビングラジカル重合開始剤は、具体的には、式(1)で具体的に 50

示した化合物以外に、(フェニルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-フェニルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-フェニルテラニル-プロピル)ベンゼン等を挙げることができる。

式(4)で示されるリビングラジカル重合開始剤は、式(3)で表される化合物の代わりに、式(7)で表される化合物を使用する以外は、式(1)の化合物の製造方法と同様の方法で製造することができる。



[式中、 R^5 、M及びmは、上記と同じ。]

化合物(7)としては、具体的には化合物(3)の他、フェニルリチウム、p-クロロフェニルリチウム、p-メトキシフェニルリチウム、p-ニトロフェニルリチウム等を挙げることができる。好ましくは、フェニルリチウムが良い。

【0031】

本発明で使用するビニルモノマーとしては、ラジカル重合可能なものであれば特に制限はないが、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシリル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸シクロドデシル等のシクロアルキル基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸等メチル等のカルボキシリル基含有不飽和モノマー、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の3級アミン含有不飽和モノマー、N-2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-メタクリロイルアミノエチル-N,N,N-ジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有不飽和モノマー、スチレン、-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、2-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレン、ジビニルベンゼンp-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)等の芳香族不飽和モノマー、2-ビニルチオフェン、N-メチル-2-ビニルピロール等のヘテロ環含有不飽和モノマー、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のビニルアミド、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の-オレフィン、酢酸ビニル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、塩化ビニル等を挙げることができる。

【0032】

この中でも好ましくは、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、3級アミン含有不飽和モノマー、スチレン系モノマー、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドが良い。

好ましい(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチルが挙げられる。特に好ましくは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチルが良い。

好ましい3級アミン含有不飽和モノマーとしては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

好ましいスチレン系モノマーとしては、スチレン、-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-クロロスチレン、p-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)が挙げられる。特に好ましくは、スチレン、p-メト

10

20

30

30

40

50

キシスチレン、p-クロロスチレンが良い。

尚、上記の「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸」と「メタクリル酸」の総称である。

【0033】

上記製造方法としては、具体的には次の通りである。

不活性ガスで置換した容器で、ビニルモノマーと本発明の式(4)で示されるリビングラジカル重合開始剤を混合する。この時、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。好ましくは、アルゴン、窒素が、特に好ましくは、窒素が良い。また、ビニルモノマーとリビングラジカル重合開始剤の使用量としては、得られるリビングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、リビングラジカル重合開始剤1当量に対して、ビニル系モノマーを5~10,000当量、好ましくは50~5,000当量が良い。この時、通常、無溶媒で行うが、ラジカル重合で一般に使用される溶媒を使用しても構わない。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル等が挙げられる。好ましくはDMFが良い。溶媒の使用量としては適宜調節すれば良いが、例えば、ビニルモノマー1gに対して、溶媒を0.01~1ml、好ましくは、0.05~0.5mlが良い。

次に、上記混合物を攪拌する。反応温度、反応時間は、得られるリビングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、60~150で、5~100時間攪拌する。好ましくは、80~120で、10~30時間攪拌するのが良い。この時、通常、常圧で行われるが、加圧或いは減圧しても構わない。

反応終了後、常法により使用溶媒や残存モノマーを減圧下除去して目的ポリマーを取り出したり、目的ポリマー不溶溶媒を使用して再沈澱処理により目的物を単離する。反応処理については、目的物に支障がなければどのような処理方法でも行う事が出来る。

【0034】

本発明のリビングラジカル重合開始剤は、優れた分子量制御及び分子量分布制御を非常に温和な条件下で行うことができる。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量は、反応時間及び有機テルル化合物の量により調整可能であるが、数平均分子量500~1,000,000のリビングラジカルポリマーを得ることができる。特に数平均分子量1,000~50,000のリビングラジカルポリマーを得るのに好適である。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量分布(PD=Mw/Mn)は、1.05~1.50の間で制御される。更に、分子量分布1.05~1.30、更には1.05~1.20、更には1.05~1.15のより狭いリビングラジカルポリマーを得ることができる。

【0035】

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの末端基は、有機テルル化合物由来のアルキル基、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基又はオキシカルボニル基が、また、成長末端は、反応性の高いテルルであることが確認されている。従って、有機テルル化合物をリビングラジカル重合に用いることにより従来のリビングラジカル重合で得られるリビングラジカルポリマーよりも末端基を他の官能基へ変換することが容易である。これらにより、本発明で得られるリビングラジカルポリマーは、マクロリビングラジカル重合開始剤(マクロイニシエーター)として用いることができる。

即ち、本発明のマクロリビングラジカル重合開始剤を用いて、例えばスチレン-アクリル酸ブチル等のA-Bジブロック共重合体やスチレン-アクリル酸ブチル-スチレン等のA-B-Aトリブロック共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル等のA-B-Cトリブロック共重合体を得ることができる。これは、本発明のリビングラジカル重合開始剤で、種々の異なったタイプのビニル系モノマーをコントロールできること、また、リビングラジカル重合開始剤によりえられるリビングラジカルポリマーの成長末

10

20

30

40

50

端に反応性の高いテルルが存在していることによるものである。

【0036】

ブロック共重合体の製造方法としては、具体的には次の通りである。

A - B ジブロック共重合体の場合、例えば、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体の場合は、上記のリビングラジカルポリマーの製造方法と同様に、まず、スチレンと本発明の式(4)で示されるリビングラジカル重合開始剤を混合し、ポリスチレンを製造後、続いてアクリル酸ブチルを混合して、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体を得る方法が挙げられる。

A - B - A トリブロック共重合体やA - B - C トリブロック共重合体の場合も、上記の方法でA - B ジブロック共重合体を製造した後、ビニルモノマー(A)或いはビニルモノマー(C)を混合し、A - B - A トリブロック共重合体やA - B - C トリブロック共重合体を得る方法が挙げられる。
10

上記で、各ブロックを製造後、そのまま次のブロックの反応を開始しても良いし、一度反応を終了後、精製してから次のブロックの反応を開始しても良い。ブロック共重合体の単離は通常の方法により行うことができる。

【実施例】

【0037】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが何らこれらに限定されるものではない。また、実施例及び比較例において、各種物性測定は以下の方法で行った。

(1) 有機テルル化合物及びリビングラジカルポリマーの同定

有機テルル化合物を、¹H-NMR、²H-NMR、¹³C-NMR、IR及びMSの測定結果から同定した。また、リビングラジカルポリマーの分子量及び分子量分布は、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)を用いてポリスチレン標準サンプルの分子量を基準として求めた。使用した測定機器は以下の通りである。

¹H-NMR : Varian Gemini 2000 (300MHz for ¹H)、JEOL JNM-A400 (400MHz for ¹H)

²H-NMR : JEOL JNM-A400

¹³C-NMR : Varian Gemini 2000、JEOL JNM-A400
IR : Shimadzu FTIR-8200 (cm⁻¹)

MS (HRMS、FAB-MS) : JEOL JMS-300

分子量及び分子量分布：液体クロマトグラフ Shimadzu LC-10 (カラム：
Shodex K-804L + K-805L、ポリスチレンスタンダード：TOSO
H TSK Standard)

【0038】

合成例 1

1-(1-ブロモエチル)-4-クロロベンゼンの合成〔化合物(2)、実施例2で使用〕

メタノール 100ml に 4-クロロアセトフェノン 15.5g (100mmol) を溶かした溶液に、メタノール 250ml に水素化ほう素ナトリウム 5.67g (150mmol) を溶かした溶液を、ゆっくり加えた。この溶液を、室温で一晩攪拌した。この反応溶液を、1規定塩酸を加え、有機層をジエチルエーテルで抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥、濃縮後、1-(4-クロロフェニル)エタノール [¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) 1.48 (d, J = 6.3Hz, 3H), 4.88 (q, J = 6.6Hz, 1H), 7.31 (s, 4H)] をほとんど純粋な形で得た。
40

ジエチルエーテル 100ml に上記 1-(4-クロロフェニル)エタノールを溶かした溶液に、ジエチルエーテル

50ml に三臭化リン 13.5g (50mmol) を溶かした溶液を、ゆっくり加えた。この溶液を、室温で一晩攪拌した。この反応溶液を、氷水に注いだ。この溶液に炭酸水素ナトリウムを加え中和し、有機層をジエチルエーテルで抽出した。集めた有機層を水洗し、芒硝で乾燥後、有機層を減圧濃縮し、1-(1-ブロモエチル)-4-クロロベンゼン [¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) 2.02 (d, J = 6.9Hz, 3H), 5.

50

1 (q , J = 6.9 Hz , 1 H) , 7.26 - 7.40 (m , 4 H)] 9.00 g (41 mmol : 収率 82%) をほとんど純粋な形で得た。

【 0039 】

合成例 2

フェニルトリメチルシリルテルライドの合成（比較例 1 で使用）

金属テルル [Aldrich 製、商品名 : Tellurium (-40 mesh)] 6.38 g (50 mmol) を THF 50 mL に懸濁させ、フェニルリチウム（関東化学株式会社製、商品名：フェニルリチウム、シクロヘキサン-ジエチルエーテル溶液) 52.8 mL を室温でゆっくり加えた (15 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (30 分間)。この反応溶液に、トリメチルシリルクロライド 10 5.98 g (55 mmol) を室温で加え、40 分間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物

6.798 g (24.5 mmol : 収率 49%) を得た。

¹H-NMR によりフェニルトリメチルシリルテルライドであることを確認した。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 0.522 (s , 9 H) , 7.095 - 7.144 (m , 2 H) , 7.254 - 7.312 (m , 1 H) , 7.220 - 7.758 (m , 2 H)

【 0040 】

合成例 3

2-ビニルチオフェンの合成（実施例 2 3 で使用のビニルモノマー）

カリウム tert - プトキシド 20.2 g (180 mmol) をジエチルエーテル 200 mL に懸濁させ、メチルトリフェニルホスホニウム ブロミド 64.3 g (180 mmol) を加えた。この黄色懸濁溶液を 1 時間還流した。この混合溶液を室温まで冷却し、2-チオフェンアルデヒド (stabilized with Hydroquinone) 16.8 g (150 mmol) を 0° でゆっくり加え (10 分間)、1 時間還流した。反応溶液に水を加え反応を終了させ、エチルアセテートで有機層を数回抽出し、集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、透明油状物 4.31 g (39.2 mmol : 収率 26%) を得た。

¹H-NMR により 2-ビニルチオフェンであることを確認した。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 5.41 (d , J = 11.1 Hz , 1 H) , 5.57 (d , J = 17.4 Hz , 1 H) , 6.81 (dd , J = 17.3 , 10.7 Hz , 1 H) , 6.94 - 7.00 (m , 2 H) , 7.24 - 7.20 (m , 1 H)

【 0041 】

合成例 4

N-メチル-2-ビニルピロールの合成（実施例 2 6 で使用のビニルモノマー）

カリウム tert - プトキシド 13.5 g (120 mmol) をジエチルエーテル 200 mL に懸濁させ、メチルトリフェニルホスホニウム ブロミド 42.9 g (120 mmol) を加えた。この黄色懸濁溶液を 1 時間還流した。この混合溶液を室温まで冷却し、1-メチル-2-ピロールアルデヒド 10.9 g (100 mmol) を 0° でゆっくり加え (10 分間)、1 時間還流した。反応溶液に水を加え反応を終了させ、エチルアセテートで有機層を数回抽出し、集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、透明油状物 3.96 g (37.0 mmol : 収率 37%) を得た。

¹H-NMR により 1-メチル-2-ビニルピロールであることを確認した。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 3.62 (s , 3 H) , 5.04 (dd , j = 11.3 , 1.4 Hz , 1 H) , 5.47 (dd , j = 17.4 , 1.5 Hz , 1 H) , 6.07 - 6.14 (m , 1 H) , 6.37 (dd , J = 3.6 , 1.8 Hz , 1 H) , 6.52 - 6.66 (m , 2 H)

【 0042 】

合成例 5

10

20

30

40

50

エチル - 2 - トリブチルスタニルメチルアクリレートの合成（試験例 2 で使用）

エチル - 2 - ブロモメチルアクリレート 1.5 m l (10.9 mmol) のメタノール 22 m l 溶液にベンゼンスルフィン酸ナトリウム 3.50 g (21.3 mmol) を加え、11 時間加熱還流した。溶媒を減圧留去後、水と酢酸エチルを加えた。有機層を分離後、水層を酢酸エチルで3回抽出した。集めた有機層を食塩水で洗った後、芒硝を加えて乾燥した。乾燥剤をろ過した後、溶媒を留去することで得られた素生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することによりエチル - 2 - ベンゼンスルフォニルメチルアクリレート

2.69 g を 97 % の収率で得た。

上記で得たエチル - 2 - ベンゼンスルフォニルメチルアクリレート 1.29 g (5.1 mmol)、トリブチル錫ヒドリド 2.75 m l (10.2 mmol)、アゾビスブチロニトリル (AIBN) 33.4 mg (0.20 mmol) のベンゼン 2.6 m l 溶液を1時間加熱還流した。溶媒を留去後、得られた生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、エチル - 2 - トリブチルスタニルメチルアクリレート 1.34 g を 65 % の収率で得た。

【0043】

実施例 1

(1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼンの合成

金属テルル (上記と同じ) 6.38 g (50 mmol) を THF 50 m l に懸濁させ、これにメチルリチウム (関東化学株式会社製、商品名：メチルリチウム、ジエチルエーテル溶液) 52.9 m l (1.04 M デシタルエーテル溶液、55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (20 分間)。この反応溶液に、(1 - ブロモエチル) ベンゼン 11 g (60 mmol) を室温で加え、2 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 8.66 g (収率 70 %) を得た。

IR、MS (HRMS)、¹H-NMR、¹³C-NMR により (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼンであることを確認した。

IR (neat, cm⁻¹) 1599, 1493, 1451, 1375, 1219, 1140, 830, 760, 696, 577

HRMS (EI) m/z: Calcd for C₉H₁₂Te (M)⁺, 250.00001; Found 250.0001

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.78 (s, 3H, TeCH₃), 1.90 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 4.57 (q, J = 7.2 Hz, 1H, CHTe), 7.08 - 7.32 (m, 5H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) - 18.94, 18.30, 23.89, 126.17, 126.80, 128.30, 145.79

【0044】

実施例 2

1 - クロロ - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼンの合成

金属テルル 4.08 g (32 mmol) を THF 50 m l に懸濁させ、これにメチルリチウム (上記と同じ) 42 m l (35 mmol) を、0 でゆっくり滴下した (20 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (10 分間)。この反応溶液に、1 - (1 - ブロモエチル) - 4 - クロロベンゼン (合成例 1 で得たもの) 7.68 g (35 mmol) を室温で加え、1.5 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、褐色油状物 3.59 g (12.7 mmol : 収率 36 %) を得た。

IR、¹³C-NMR により 1 - クロロ - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼンであることを確認した。

IR (300 MHz, CDCl₃) 1.81 (s, 3H, TeCH₃), 1.89 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 4.54 (q, J = 7.2 Hz, 1H), 7.23 (s, 4

10

20

30

40

50

H)

^1H - NMR (100 MHz, CDCl₃) - 18.80 (TeCH₃), 17.18 (CH₃), 23.81 (CH), 128.08 (CH, 2C), 128.39 (CH, 2C), 131.15 (C), 144.45 (C)

【0045】

実施例 3

(1 - フェニルテラニル - エチル) ベンゼンの合成

メチルリチウムをフェニルリチウム（上記と同じ）53.0 ml (1.06 M ジエチルエーテル溶液、55 mmol) に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、黄色油状物 1.53 g (収率 10 %) を得た。

MS (HRMS)、 ^1H - NMR により (1 - フェニルテラニル - エチル) ベンゼンであることを確認した。

HRMS (EI) m/z : Calcd for C₁₄H₁₄Te (M)⁺, 312.0 158 ; Found 312.0164

^1H - NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.97 (d, J = 7.5 Hz, 3H), 4.80 (q, J = 7.2 Hz, 1H, CHTe), 7.00 - 7.71 (m, 10H)

【0046】

実施例 4

(メチルテラニル - メチル) ベンゼンの合成

(1 - プロモエチル) ベンゼンをベンジルプロマイド 9.4 g (55 mmol) に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、黄色油状物 7.30 g (収率 50 %) を得た。

IR、MS (HRMS)、 ^1H - NMR、 ^1C - NMR により (メチルテラニル - メチル) ベンゼンであることを確認した。

IR (neat, cm⁻¹) 1599, 1493, 1453, 1418, 1221, 1140, 1059, 1030, 847, 754, 696, 569

HRMS (EI) m/z : Calcd for C₈H₁₀Te (M)⁺, 235.9845 ; Found 235.9844

^1H - NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.83 (s, 3H, TeCH₃), 3.97 (s, 2H), 7.10 - 7.32 (m, 5H)

^1C - NMR (75 MHz, CDCl₃) - 18.48, 37.86, 125.81, 128.29, 140.89, 141.67

【0047】

実施例 5

エチル - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピネートの合成

(1 - プロモエチル) ベンゼンをエチル - 2 - プロモ - イソ - プチレート 10.7 g (55 mmol) に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、黄色油状物 6.53 g (収率 51 %) を得た。

IR、MS (HRMS)、 ^1H - NMR、 ^1C - NMR によりエチル - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピネートであることを確認した。

IR (neat, cm⁻¹) 1700, 1466, 1385, 1269, 1146, 1111, 1028

HRMS (EI) m/z : Calcd for C₇H₁₄O₂Te (M)⁺, 260.0056 ; Found 260.0053

^1H - NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.27 (t, J = 6.9 Hz, 3H), 1.74 (s, 6H), 2.15 (s, 3H, TeCH₃), 4.16 (q, J = 7.2 Hz, 2H)

^1C - NMR (75 MHz, CDCl₃) - 17.38, 13.89, 23.42, 27.93, 60.80, 176.75

【0048】

実施例 6

2 - メチルテラニルプロピオニトリルの合成

金属テルル 6.38 g (5.0 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム 52.9 ml (55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した(10分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した(20分間)。この反応溶液に、2-プロモプロピオニトリル 8.0 g (6.0 mmol) を室温で加え、2時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 4.52 g (収率 46%)を得た。

IR、MS (HRMS)、¹H-NMR、¹³C-NMRにより 2 - メチルテラニルプロピオニトリルであることを確認した。

【0049】

10

比較例 1

(ジフェニル - フェニルテラニル - メトキシ) トリメチルシランの合成

ベンゾフェノン 0.92 g (5.0 mmol) をプロピオニトリル 5.0 ml に溶かし、これにフェニルトリメチルシリルテルライド(合成例2で得たもの) 1.39 g (5.0 mmol) を、室温でゆっくり滴下し、その後 12 時間攪拌した。反応終了後、沈殿したピンク色の粉末をろ過し、冷ヘキサンで洗浄後、減圧乾燥し、表題の物質を 1.37 g (収率 60%) 得た。母液を濃縮後、残留固体をプロピオニトリル / ヘキサン / エチルアセテートで再結晶精製し、二度目の収穫物

0.63 g (29%)を得た。

IR、MS (FAB-MS)、¹H-NMR、¹³C-NMRにより (ジフェニル - フェニルテラニル - メトキシ) トリメチルシランのであることを確認した。

融点 65.3 - 66.4

IR (KBr) 1265 (m), 1250 (m), 1170 (m), 1110 (s), 1075 (m), 870 (s), 835 (s), 750 (m), 735 (m), 720 (m), 700 (s), 690 (m)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) -0.02 (s, 9H), 7.05 - 7.25 (m, 13H), 7.81 - 7.84 (m, 2H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) 2.3, 88.4, 108.0, 125.8, 126.4, 128.2, 129.4, 131.2, 137.7, 145.8

FAB-MS (matrix: 3-ニトロベンジルアルコール) m/z: 255 (M+Teph)⁺

【0050】

比較例 2

テルル - メチルテルロベンゾエートの合成

金属テルル(上記と同じ) 6.38 g (5.0 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム(上記と同じ) 48.0 ml (1.14 M) ジエチルエーテル溶液、55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した(20分間)。この反応溶液に、ベンゾイルクロライド

7.7 g (55 mmol) を 0° 加え、室温で 30 分間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、赤色油状物 8.75 g (収率 71%)を得た。

IR、MS (HRMS)、¹H-NMR、¹³C-NMRによりテルル - メチルテルロベンゾエートであることを確認した。

IR (neat, cm⁻¹) 1660, 1580, 1447, 1200, 1169, 868, 762, 685, 666, 596

HRMS (EI) m/z: Calcd for C₈H₈OTe (M)⁺, 249.9637; Found 249.9635

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 2.25 (s, 3H, TeCH₃), 7.41 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 7.57 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.70 - 7.78 (m, 2H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) -14.72, 126.63, 128.79,

30

40

50

1 3 3 . 5 9 , 1 4 2 . 6 7 , 1 9 5 . 6 4

【 0 0 5 1 】

実施例 7 ~ 1 3

スチレンのリビングラジカル重合

窒素置換したグローブボックス内で、スチレンと実施例 1 で合成した（1 - メチルテラニル - エチル）ベンゼン

2 4 . 8 m g (0 . 1 0 m m o l) を、表 1 に記載の通り配合し、1 0 5 で 1 8 ~ 2 9 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 2 5 0 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンを得た。G P C 分析による結果を表 1 に示した。

10

【 0 0 5 2 】

【 表 1 】

	スチレン (当量)	反応時間 (h)	収率 (%)	Mn	P D
実施例 7	1 0 0	1 8	9 6	9 2 0 0	1 . 1 7
実施例 8	2 0 0	2 0	8 7	1 8 4 0 0	1 . 1 8
実施例 9	3 0 0	2 3	8 5	2 5 2 0 0	1 . 2 2
実施例 1 0	4 0 0	2 7	7 8	2 9 5 0 0	1 . 1 7
実施例 1 1	5 0 0	2 7	7 8	3 5 7 0 0	1 . 2 1
実施例 1 2	8 0 0	2 7	8 0	5 2 6 0 0	1 . 3 0
実施例 1 3	1 0 0 0	2 9	8 4	6 2 6 0 0	1 . 3 7

20

【 0 0 5 3 】

実施例 1 4

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1 . 0 4 g (1 0 m m o l) と実施例 3 で合成した（1 - フェニルテラニル - エチル）ベンゼン

3 0 . 9 m g (0 . 1 0 m m o l) を配合し、1 0 5 で 1 7 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム

5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 2 0 0 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0 . 9 4 8 1 g (収率 9 1 %) を得た。G P C 分析により、Mn 1 5 9 0 0 、P D = 1 . 4 5 であった。

30

【 0 0 5 4 】

実施例 1 5

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1 . 0 4 g (1 0 m m o l) と実施例 4 で合成した（メチルテラニル - メチル）ベンゼン

2 3 . 4 m g (0 . 1 0 m m o l) を配合し、1 0 5 で 1 6 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム

5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 2 5 0 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0 . 9 2 7 3 g (収率 8 9 %) を得た。G P C 分析により、Mn 9 0 0 0 、P D = 1 . 4 6 であった。

40

【 0 0 5 5 】

実施例 1 6

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1 . 0 4 g (1 0 m m o l) と実施例 5 で合成したエチル - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピネート

2 5 . 8 m g (0 . 1 0 m m o l) を配合し、1 0 5 で 2 0 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール

2 5 0 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0 . 9 2 8 6 g (収率 8 9 %) を得た。G P C 分析により、Mn 9 0 0 0 、P D = 1 . 4 6 であった。

【 0 0 5 6 】

実施例 1 7

50

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と実施例 6 で合成した 2-メチルテラニルプロピオニトリル 19.7 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 11 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 1.01 g (収率 97%) を得た。GPC 分析により、M_n 11000、P D = 1.21 であった。

【0057】

実施例 18

窒素置換したグローブボックス内で、p-クロロスチレン 1.39 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 17 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 1.2244 g (収率 88%) を得た。GPC 分析により、M_n 8800、P D = 1.41 であった。

【0058】

実施例 19

窒素置換したグローブボックス内で、p-メトキシスチレン 1.18 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、105 で 13 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 1.1018 g (収率 93%) を得た。GPC 分析により、M_n 10600、P D = 1.13 であった。

【0059】

比較例 3

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と比較例 1 で合成した (ジフェニル-フェニルテラニル-メトキシ) トリメチルシラン 46.0 mg (0.10 mmol) を配合し、105 で 16 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0.7875 g (収率 76%) を得た。GPC 分析により、M_n 50700、P D = 1.80 であった。

【0060】

比較例 4

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と比較例 2 で合成した テルル-メチルテルロベンゾエート 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、105 で 18 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0.8660 g (収率 83%) を得た。GPC 分析により、M_n 25400、P D = 1.58 であった。

【0061】

実施例 20

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸メチル [stabilized with Hydroquinone methyl ether (MEHQ)] 8.60 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 24 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリアクリル 50

酸メチル 7.40 g (収率 86%)を得た。GPC分析により、Mn 8800、PD = 1.12であった。

【0062】

実施例 2 1

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸メチル 8.60 g (10 mmol)と実施例 5 で合成したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネート 25.8 mg (0.10 mmol)を配合し、100 で 24 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム

5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリアクリル酸メチル 6.03 g (収率 70%)を得た。GPC分析により、Mn 6400、PD = 1.11 であった。

【0063】

実施例 2 2

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸 n - プチル (stabilized with MEHQ) 1.28 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 24 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン

250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリアクリル酸 n - プチル 1.15 g (収率 89%)を得た。GPC分析により、Mn 10300、PD = 1.13 であった。

【0064】

実施例 2 3

窒素置換したグローブボックス内で、N,N - ジメチルアクリルアミド (stabiled with MEHQ) 0.99 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 19 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン

250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ N,N - ジメチルアクリルアミド 0.92 g (収率 93%)を得た。GPC分析により、Mn 10600、PD = 1.26 であった。

【0065】

実施例 2 4

窒素置換したグローブボックス内で、2 - (ジメチルアミノ) エチルアクリレート (stabiled with MEHQ) 14.3 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を DMF 1 ml に溶解し、100 で 96 時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去することによりポリ 2 - (ジメチルアミノ) エチルアクリレート 11.583 g (収率 81%)を得た。GPC分析により、Mn 12000、PD = 1.23 であった。

【0066】

実施例 2 5

窒素置換したグローブボックス内で、2 - ビニルチオフェン (合成例 3 で得たもの) 1.10 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 15 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン

250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ 2 - ビニルチオフェン 1.08 g (収率 97%)を得た。GPC分析により、Mn 9500、PD = 1.25 であった。

【0067】

実施例 2 6

10

20

30

40

50

窒素置換したグローブボックス内で、2-ビニルチオフェン（上記と同じ）1.10 g (10 mmol) と実施例5で合成したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネート 25.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で15時間反応させた。反応終了後、クロロホルム

5 ml に溶解した後、その溶液を搅拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ2-ビニルチオフェン 1.04 g (収率95%)を得た。GPC分析により、Mn 7600、PD = 1.34 であった。

【0068】

実施例27

窒素置換したグローブボックス内で、N-メチル-2-ビニルピロール（合成例4で得たもの）1.07 g (10 mmol) と実施例1で合成した(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で20時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を搅拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリN-メチル-2-ビニルピロール 1.02 g (収率95%)を得た。GPC分析により、Mn 12700、PD = 1.15 であった。

【0069】

実施例28

窒素置換したグローブボックス内で、N-メチル-2-ビニルピロール（上記と同じ）1.10 g (10 mmol) と実施例5で合成したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネート 25.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で20時間反応させた。反応終了後、クロロホルム

5 ml に溶解した後、その溶液を搅拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリN-メチル-2-ビニルピロール 1.05 g (収率96%)を得た。GPC分析により、Mn 13800、PD = 1.12 であった。

【0070】

実施例29

ポリスチレン-ポリアクリル酸tert-ブチルジブロックポリマーの製造

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と実施例1で合成した(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を、100 で20時間反応させた。反応終了後、重クロロホルム

5 ml に溶解した後、その溶液を搅拌しているメタノール 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 1.015 g (収率95%)を得た。GPC分析により、Mn 9000、PD = 1.15 であった。

次に、上記で得られたポリスチレン（開始剤として使用）521 mg (0.05 mmol) とアクリル酸tert-ブチル(stabilized with MEHQ) 640 mg (5 mmol) を、100 で25時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を搅拌している水/メタノール混合溶液 300 ml (水:メタノール = 1:4) 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン-ポリアクリル酸tert-ブチルジブロックポリマー 580 mg (収率50%)を得た。GPC分析により、Mn 11300、PD = 1.18 であった。

【0071】

試験例1

ポリスチレン末端基の標識実験（重水素変換）

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と開始剤として実施例1で合成した(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、105 で19時間反応させた。反応混合物をTHF 4 ml に溶かし、トリプチル錫重水素

10

20

30

40

50

87.6 mg (0.30 mmol) とアゾビスピチロニトリル (AIBN) 1.6 mg (0.01 mmol) を加え、80°で4時間反応させた。反応終了後、反応混合物を、攪拌しているメタノール

250 ml 中に注ぎ、吸引して沈殿ポリマーを得た。分析用GPC(ゲルパーミエーシヨンクロマトグラフ)により得られたポリマーは、Mn = 8500、PD = 1.18、収率 = 82%であった。ポリマーを分取用GPCにより精製し、テトラクロロエタン-d₂を使用し²H-NMRにより分析したところ、ベンジル位が重水素原子に93%以上変換されていた。

【0072】

試験例2

10

ポリスチレン末端基の-, -不飽和エステル変換

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と開始剤として実施例1で合成した(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン

24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、105°で14時間攪拌した。反応混合物をTHF

4 ml に溶かし、エチル-2-トリプチルスタニルメチルアクリレート(合成例5で得たもの) 161.3 mg (0.40 mmol) とAIBN 1.6 mg (0.01 mmol) を加え、80°で6時間反応させた。反応終了後、反応混合物を、攪拌しているメタノール

250 ml 中に注ぎ、吸引により沈殿ポリマーを得た。分取用GPCにより得られたポリマーは、Mn = 10000、PD = 1.16、収率 = 93%であった。ポリマーを分取用GPCにより精製し、¹H-NMRにより分析したところ、ポリマー末端基がアクリルエステル基に61%変換されていた。

【0073】

試験例3

20

ポリスチレン末端基のリチウムカルボキシレート変換

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 2.08 g (20 mmol) と開始剤として実施例1で合成した(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン

49.6 mg (0.20 mmol) を配合し、105°で18時間攪拌した。反応混合物をTHF

10 ml に溶かし、n-ブチルリチウム 0.20 ml (1.48 Mヘキサン溶液、0.30 mmol; 関東化学株式会社製、商品名:n-ブチルリチウム、ヘキサン溶液) を-78°

で加えたところ、溶液の色が黄色から赤色に変色した。同温度で3分攪拌し、1分間、二酸化炭素を吹き込み、得られた透明溶液をメタノール

19.2 mg (0.60 mmol) で処理し、室温に戻した。反応終了後、反応混合物を水洗し、水層をEt₂Oで3回抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮した。クロロホルムとメタノールで再沈殿精製し、収率 = 92% (1.922 g)、Mn = 10400、PD = 1.18 で、末端基がリチウムカルボキシレート化されたポリスチレンを得た。

【0074】

試験例4

30

ポリスチレン末端基のピレンエステル変換

試験例3で合成した末端基がリチウムカルボキシレート化されたポリスチレン 832 mg (Mn = 10400、PD = 1.18、0.08 mmol) の4 ml THF溶液に、トリエチルアミン 16.2 mg (0.16 mmol) と2,4,6-トリクロロベンゾイルクロライド 39 mg (0.16 mmol) を加え、室温で1.5時間反応させた。揮発性物質(主にTHF)は、減圧留去し、1-ピレンブタノール 87.8 mg (0.32 mmol) 、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP) 39.1 mg (0.32 mmol) とジクロロメタン 5 ml を加えた。室温で3時間攪拌し、反応溶液を攪拌しているメタノール中に注ぎ、吸引により沈殿ポリマーを得た。分取用GPCにより精製し、クロロホルムとメタノールで再沈殿し、ポリマー 812 mg を得た。UV測定(λ = 344 nm)とHPLC

40

50

C 分析により末端基は 8.6 % 変換されていた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 08 F 8/00 (2006.01) C 08 F 8/00

特許法第30条第1項適用 (I)インターネット(2002年2月27日) (1)http://pubs.acs.org/journals/jacsat/article.cgi/jacsat/2002/124/i12/pdf (2)http://pubs.acs.org/subscribe/journals/jacsat/supplinfo/ja025554b/ja025554b_s1.pdf
特許法第30条第1項適用 2002年3月27日 J.AM.CHEM.SOC. VOL.124, NO.12, 2002, 2874-2875

特許法第30条第1項適用 平成14年3月28日 日本化学会第81春季年会 2002年 講演予稿集II 1211頁に発表

特許法第30条第1項適用 平成14年3月28日 早稲田大学西早稲田キャンパスにおいて開催された 社団法人日本化学会第81春季年会(2002)で発表

(56)参考文献 SILKS,L.A. et al., Synthesis and 125-tellurium NMR spectroscopy of -tellurocarbonyl compounds and derivatives, SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 1991年, Vol.21, No.8-9, p.1105-1119
WAGNER,M.A. et al., Monomeric Sarcosine Oxidase: 1. Flavin Reactivity and Active Site Binding Determinants, BIOCHEMISTRY, 2000年, Vol.39, No.30, p.8813-8824
TALBOT,J.M. et al., Three substituted benzo[b]tellurophenes, Bulletin des Societes Chimiques Belges, 1980年, Vol.89, No.9, p.763-771

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)